

Polymers from triazine derivatives

Publication number: EP1279686

Publication date: 2003-01-29

Inventor: RAETZSCH MANFRED PROF DR (AT); BURGER MARTIN DR (AT); ARNOLD MANFRED PROF DR (DE); FRANK WILLY DR (DE)

Applicant: AGROLINZ MELAMIN GMBH (AT)

Classification:





- international: C08G18/38; C08G63/685; C08G65/28; C08G73/06; C08G18/00; C08G63/00; C08G65/00; C08G73/00; (IPC1-7): C08G18/38; C08G63/685

- European: C08G18/38F20N; C08G63/685D; C08G73/06E3G2

Application number: EP20020090244 20020711

Priority number(s): DE20011036321 20010726

Also published as:

 US6818726 (B2)
 US2003045667 (A1)
 EP1279686 (A3)
 DE10136321 (C1)

Cited documents:

 US3328321
 US3399151
 GB1049288
 US4369258

[Report a data error here](#)

Abstract not available for EP1279686

Abstract of corresponding document: **DE10136321**

A polymer derived from triazine derivatives for semi finished products and molding materials having increased fire resistance and strength is based on: (A) triazine derivatives with hydroxy alkylamino groups; (B) multifunctional compounds containing isocyanates or aliphatic and aromatic dicarboxylic acids, their chlorides or anhydrides is new. A polymer derived from triazine derivative mixtures for semi finished products and molding materials having increased fire resistance and strength is based on: (A) 60-95 wt.% of triazine derivatives selected from: (i) 20-70 wt.% triazine derivatives with hydroxy alkylamino groups of formula (I); and (ii) 80-30 wt.% triazine derivatives with bis(hydroxyalkyl)imino groups of formula (II); and (B) 5-40 wt.% of multifunctional compounds comprising: (i) isocyanates of formula $R(N=C=O)_x$ and/or oligomeric polyesters or polyethers with isocyanate end groups and molecular weight 200-5000.; (ii) aliphatic 2-36C dicarboxylic acids, dicarboxylic acid esters, dicarboxylic acid chlorides, aliphatic 4-6C dicarboxylic acid anhydrides and/or aromatic multi basic 8-23C carboxylic acids carboxylic acid esters, carboxylic acid chlorides, or carboxylic acid anhydrides; or (iii) aliphatic 8-25C or aromatic 12-28C di- and/or triglyceride compounds $R<1> = H$ or 1-4C alkyl, $R<2> = H, OH, 1-4C$ alkyl, $C_6H_5, NH_2, NH-CH_2CHR_1-OH, NH-CH_2-OR_1$, or $N(CH_2-OR<1>)_2$, $R_3 = H, OH, 1-4C$ alkyl, $C_6H_5, NH_2, NH-CH_2-CHR_1-OH, NH-CH_2-OR_1$, or $N(CH_2-OR_1)_2$, $R = 4-18$ alkyl, 5-8C cycloalkyl and/or 6-15C aryl; and $x = 2, 3$, or 4, An Independent claim is included for preparation of the polymers by continuous kneading in a melt process at 160-280 deg C over 5-20 minutes, vacuum degassing, and granulation, or formed with a forming tool into sections, tubes, or plates, where compounds (B) and mixtures (A) are premixed before feeding to the continuous kneader, or bifunctional compounds (B), after melting mixture (A), are metered into the (A) melt in the continuous kneader.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(11) **EP 1 279 686 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.2003 Patentblatt 2003/05

(51) Int Cl.7: **C08G 18/38**

(21) Anmeldenummer: 02090244.1

(22) Anmeldetag: 11.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Burger, Martin Dr.
4020 Linz (AT)
- Arnold, Manfred Prof. Dr.
06667 Leissling (DE)
- Frank, Willy Dr.
06246 Bad Lauchstädt (DE)

(30) Priorität: 26.07.2001 DE 10136321

(71) Anmelder: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz (AT)

(74) Vertreter: Wablat, Wolfgang, Dr.Dr.
Patentanwalt,
Potsdamer Chaussee 48
14129 Berlin (DE)

(72) Erfinder:
• Rätzsch, Manfred Prof. Dr.
4062 Wilhering (AT)

(54) **Polymere aus Triazinderivaten**

(57) Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

- A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen
- A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

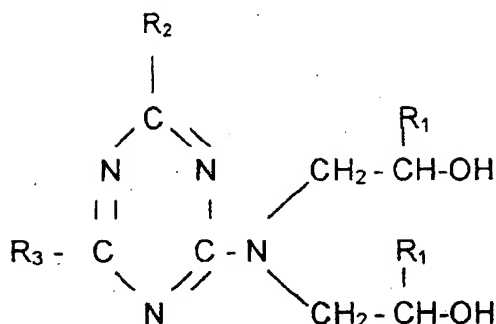
- B1) multifunktionellen Isocyanaten und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyetheren mit Isocyanat-Endgruppen oder
- B2) aliphatischen und/oder aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäurechloriden bzw. Carbonsäureanhydriden, oder
- B3) aliphatischen bzw. aromatischen Di- und/oder Triglycidylverbindungen, und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

- C1) aliphatischen und/oder aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder
- C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder
- C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

werden durch ein Schmelzverfahren in kontinuierlichen Knetern bei 160 bis 280°C oder ein Rührreaktorverfahren bei 50 bis 150°C und Drücken von 1 bis 15 bar hergestellt.

Die Polymere aus Triazinderivaten sind zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen, Folien, Fasern, Rohren, Platten, Hohlkörpern, Mikrokapseln, Schaumstoffen, Beschichtungen, Schichtpressstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien geeignet.



R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel R (N = C = O)_x, wobei R = C₄ - C₁₈-Alkyl, C₅ - C₈-Cycloalkyl und/oder C₆ - C₁₅ -Aryl und x = 2; 3; 4 bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C₂-C₃₆-Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C₄-C₆-Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C₈-C₂₃-Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C₈-C₂₅ - bzw. aromatischen C₁₂-C₂₈ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) C₂ - C₁₈-aliphatischen -, C₅- C₈-cycloaliphatischen und/oder C₆ - C₁₅-aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

gelöst.

[0006] Bevorzugt sind die Polymere aus Triazinderivaten Prepolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000, vernetzte duroplastische Polymere oder thermoplastische Polymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8 x 10³ bis 10⁷.

[0007] Die die Basis für die Polymere aus Triazinderivaten bildenden Triazinderivatmischungen A) enthalten bevorzugt

A1) Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylaminogruppen 1 : 1 bis 1 : 2,5, und

A2) Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen und Hydroxyalkylaminogruppen substituiertem Triazin mit einem Molverhältnis Triazin/Hydroxyalkylgruppen 1 : 2,5 bis 1 : 5,5.

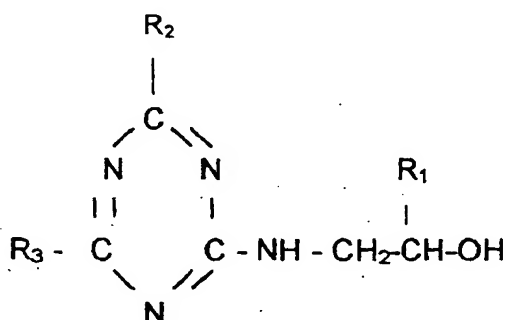
EP 1 279 686 A2

Festigkeit können nach einem Schmelzverfahren in kontinuierlichen Knetern oder in flüssiger Phase nach einem Rührreaktorverfahren hergestellt werden.

[0026] Beim Schmelzverfahren zur Herstellung von Polymeren aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit werden erfindungsgemäss in kontinuierlichen Knetern Mischungen aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



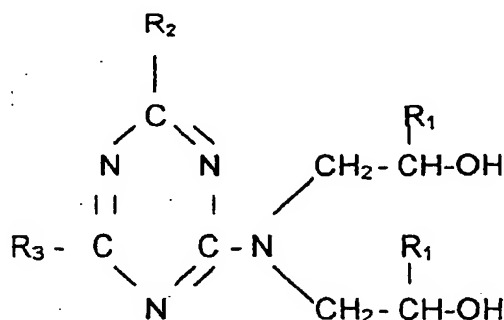
$R_1 =$ H oder C_1-C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



$R_1 =$ H oder C_1-C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

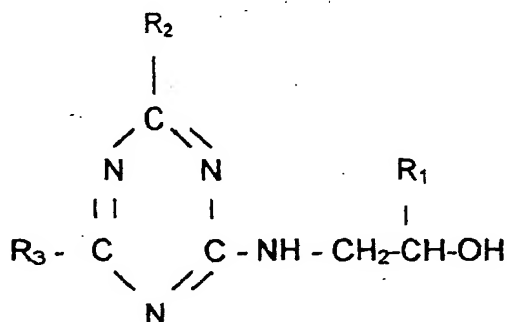
wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

EP 1 279 686 A2

und/oder C₃-C₁₂-Ketonen oder Lösungen in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid mit einem Feststoffgehalt von 5 bis 70 Masse% aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



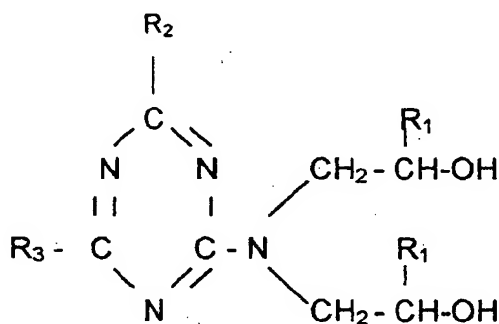
R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl, -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -N[CH₂-CHR₁-OH]₂, -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% mehrfunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel R (N = C = O)_x, wobei R = C₄ - C₁₈-Alkyl, C₅ - C₆-Cycloalkyl und/oder C₆ - C₁₅-Aryl

lung von Pressteilen bei 140°C bis 190°C und bei der Herstellung von Spritzgussteilen bei 155°C bis 200°C. Die Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen Prepolymeren aus Triazinderivaten besitzen eine verbesserte Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit.

[0041] Beispiele für geeignete Härter, die bei der Herstellung der Pressteile, Spritzgussteile oder Profile aus den erfindungsgemässen Polymeren von Triazinderivaten in Form von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 eingesetzt werden können, sind:

- saure Katalysatoren wie Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Methylammoniumphthalat oder Diethylphosphat,
- Polyisocyanate wie Tetramethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat, Phenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Triphenylmethantriisocyanat,
- Polycarbonsäureanhydride wie Bemsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Dodecencylbemsteinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid.

[0042] Die Herstellung von Spritzgusserzeugnissen, Folien, Fasern, Rohren, Platten oder Hohlkörpern aus den erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 kann auf üblichen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen bei Verarbeitungstemperaturen von 220 bis 300°C erfolgen. Für die Herstellung von Spritzgusserzeugnissen und Fasern sind Polymere aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^5 geeignet, für die Herstellung von Folien, Rohren, Platten oder Hohlkörpern eignen sich Polymere aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 5×10^4 bis 10^7 .

[0043] Bei der thermoplastischen Verarbeitung der erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten mit Molmassen-Zahlenmitteln von 8×10^3 bis 10^7 können als Hilfsstoffe 0,01 bis 2,5 Masse% Stabilisatoren und/oder 0,01 bis 5 Masse% Verarbeitungshilfsmittel, jeweils bezogen auf die eingesetzten Polymere aus Triazinderivaten, zugesetzt werden.

[0044] Geeignete Stabilisatoren sind bevorzugt Mischungen aus 0,01 bis 0,6 Masse% phenolischen Antioxidantien, 0,01 bis 0,6 Masse% 3-Arylbenzofuranonen, 0,01 bis 0,6 Masse% Verarbeitungsstabilisatoren auf Basis von Phosphiten, 0,01 bis 0,6 Masse% Hochtemperaturstabilisatoren auf Basis von Disulfiden und Thioäthern und/oder 0,01 bis 0,8 Masse% sterisch gehinderten Aminen (HALS).

[0045] Als Verarbeitungshilfsmittel können bei der Verarbeitung der erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten Calciumstearat, Magnesiumstearat und/oder Wachse zugesetzt werden.

[0046] Die Spritzgusserzeugnisse, Folien, Fasern, Rohre, Platten und Hohlkörper aus den erfindungsgemässen thermoplastischen Polymeren aus Triazinderivaten besitzen gegenüber Erzeugnissen aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen eine verbesserter Zähigkeit und hohe Flammwidrigkeit und Festigkeit.

[0047] Die Herstellung von Mikrokapseln erfolgt durch Eintrag der erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten in Form von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von festen oder flüssigen Kapselkembildnern, die saure Katalysatoren enthält, und nachfolgende Aushärtung und Sprühtrocknung. Der Einsatz der Kapselkembildner bei der Herstellung der Mikrokapseln wird durch das Anwendungsgebiet der Mikrokapseln bestimmt. Beispiele für feste Kapselkembildner sind feindisperse Fotochemikalien, Herbizide, Pestizide, Agrochemikalien, Pharmaceutica, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Katalysatoren, Magnetpartikel und Stabilisatoren. Beispiele für flüssige Kapselkembildner sind Adhesive, Aromastoffe, Parfüme, Tinten und in Wasser dispergierbare Flüssigkeiten wie Öle.

[0048] Bei der Herstellung von Fasern von Polymeren aus Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt die Faserherstellung aus den hochkonzentrierten Lösungen der Prepolymeren (Feststoffgehalt 35 bis 85 Masse%) durch Zentrifugenspinnen, Fadenziehen, Extrudieren oder Fibrillierungsprozesse, gegebenenfalls nachfolgende Reckung, und Härtung. Beim Extrusionsverfahren wird die Spinnlösung durch eine Düse in eine auf 170 bis 320°C beheizte Atmosphäre (Luft oder Inertgas) gepresst, um die Entfernung der in der Spinnlösung enthaltenen Lösungsmittel und die Härtung der Faser in möglichst kurzer Zeit zu erreichen. Möglich ist ebenfalls die Herstellung von Fäden aus Prepolymeren von Triazinderivaten durch Schmelzspinnen. Die Fasern aus den erfindungsgemässen Polymeren aus Triazinderivaten besitzen gegenüber Fasern aus üblichen Triazinpolymeren wie Melaminharzen oder Guanaminharzen eine verbesserte Elastizität, d.h. eine verbesserte Dehnung bei hoher Festigkeit.

[0049] Die Herstellung der geschlossenzelligen Schaumstoffe oder geschlossenzelligen geschäumten Profile aus Polymeren von Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt durch Eintrag der Prepolymeren in eine emulgatorfreie wässrige Dispersion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und/oder Inertgasen, die saure Katalysatoren enthält, Austrag und nachfolgende Aushärtung.

[0050] Die Herstellung von offenzelligen Schaumstoffen von Polymeren aus Triazinderivaten ausgehend von Prepolymeren mit Molmassen-Zahlenmitteln von 200 bis 8000 erfolgt durch Eintrag der Prepolymeren in eine wässrige Treibmittelemulsion von flüchtigen Kohlenwasserstoffen, Inertgasen und/oder anorganischen Carbonaten, die saure

[0060] Die hergestellten Fäden haben eine Reißfestigkeit von 1,6 cN/dtex und eine Bruchdehnung von 34%.

Beispiel 2

2.1 Herstellung der Triazinderivatmischung

[0061] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 13 l über Molsieb getrocknetes Dimethylsulfoxid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe einer Mischung aus 756 g Melamin, 250 g Acetoguanamin und 29 g Dimethylolmelamindibutylether, die teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 330 ml der Katalysatorlösung aus Isopropyllithium in Cyclohexan (1,5 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Lithium-Adduktes ist eine Reaktionszeit von 20 min ausreichend. Nachfolgend werden 1,16 kg Propylenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 85°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 1,2 bar einstellt. Nach 15 min ist die Mischung aus Melamin, Acetoguanamin und Dimethylolmelamindibutylether vollständig gelöst, und nach einer Reaktionszeit von 12 Std. bei 85°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Dimethylsulfoxids und Cyclohexans bei einem Vacuum von 12 mm Hg auf ein Volumen von 5 l eingeeengt und durch Sprühtrocknung getrocknet wird.

[0062] Die Ausbeute des Gemischs aus Triazinderivaten beträgt, bezogen auf das eingesetzte Propylenoxid, 96%. Die IR-Analyse ergibt für die Anteile der an den Triazinring gebundenen Hydroxypropylgruppen 41 Mol% Hydroxypropylaminogruppen und 59 Mol% Bis(hydroxypropyl)iminogruppen.

2.2 Herstellung des Polymers aus Triazinderivaten

[0063] Das Gemisch aus Triazinderivaten nach 2.1 wird mit 2,34 kg/h in einen Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruder ZSK 30 mit Vacuumentgasung und statischem Mischer, L/D= 42, Temperaturprofil 100/140/165/240/260/260/260/240/210°C, dosiert. In die Zone 3 des Extruders wird Tetramethylen-diisocyanat mit 1,4 kg/h dosiert, und die Reaktionsmischung nach Vacuumentgasung (Verweilzeit im Extruder und statischem Mischer 12 min) ausgetragen.

[0064] Das resultierende Polyurethan mit Kettensequenzen aus Triazinderivaten besitzt einen Schmelzbereich von 220-228°C und ein Molmassen-Zahlenmittel (GPC) von $8,8 \times 10^4$.

2.3 Spritzgussverarbeitung des Polymers aus Triazinderivaten

[0065] Die Herstellung von Normprüfstäben erfolgte mit einer Ferromatic Millacron FM 60 Spritzgussmaschine (Dreizonenschnecke, Schneckenlänge 22 D) bei einer Masstemperatur von 285°C und einer Werkzeugtemperatur von 90°C.

[0066] Die Ausprüfung der Eigenschaften (23°C) ergab folgende Ergebnisse:

Zugfestigkeit (DIN 53 457 / ISO 527)	75 MPa
Dehnung (DIN 53 457 / ISO 527)	8,8%
Zug-E-Modul (DIN 53 457 / ISO 527)	2890 MPa
Izod-Kerbschlagzähigkeit (ISO 180-1A)	4,8 kJ/m ²
Flammwidrigkeit nach UL 94 (1,6 mm)	Klasse V-0

Beispiel 3

3.1 Herstellung der Triazinderivatmischung

[0067] In einen 20 l Druckreaktor mit Rührer, absteigendem Kühler und Bodenablassventil werden nach dem Spülen mit Inertgas 12 l über Molsieb getrocknetes Dimethylformamid dosiert. Unter intensivem Rühren erfolgt danach die Zugabe einer Mischung aus 1,0 kg Melamin und 490 g Methoxymethylbenzoguanamin, die teilweise gelöst wird. Zu dieser Suspension wird bei Raumtemperatur 500 ml der Katalysatorlösung aus Bortriethyl in n-Heptan (1,9 mol/l) zugetropft. Zur Bildung des Bor-Adduktes ist eine Reaktionszeit von 40 min ausreichend. Nachfolgend werden 1,76 kg Ethylenlenoxid in den Druckreaktor dosiert und der Druckreaktor unter Rühren auf 80°C aufgeheizt, wobei sich ein Reaktorinnendruck von 8 bar einstellt. Nach 30 min ist die Mischung aus Melamin und Methoxymethylbenzoguanamin vollständig gelöst, und nach einer Reaktionszeit von 15 Std. bei 80°C hat sich eine homogene schwach gelblich gefärbte Lösung gebildet, die durch Abdestillation der Hauptmenge des Heptans und des Dimethylformamids bei einem Vacuum

4.3 Herstellung eines Laminats

[0077] Mit einer 40% wässrigen Lösung des oligomeren Polyhydroxyethers nach 4.3, die 1,5 Masse%, bezogen auf den Polyhydroxyether, Pyromellithsäure als Härter enthält, wird ein Dekorpapier (Flächenmasse 80 g/m²) und ein Kraftpapier als Kempapier (Flächenmasse 180 g/m²) bei 45°C imprägniert.

[0078] Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,8% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 56 Masse% und das Kraftpapier einen Harzanteil von 44 Masse%. Nachfolgend wird eine Schicht des imprägnierten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kempapier in einer Collin-Laborpresse mit einem Druck von 90 bar bei 165°C 120 s zusammengepresst.

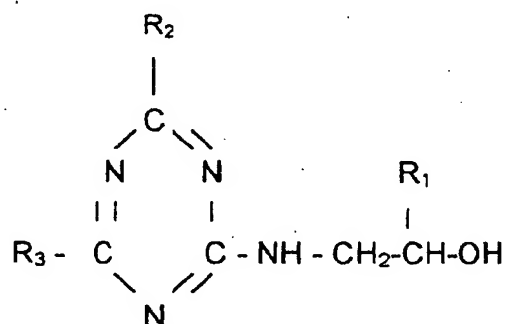
[0079] Zur Prüfung der Elastizität wurde die Nachverformbarkeit des resultierenden Laminats untersucht. Bei Biegung des Laminats um einen auf 160°C aufgeheizten 3 mm Metalldorn trat keine Rissbildung des Laminats auf.

Patentansprüche

1. Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymere aus Triazinderivaten Polymere auf Basis von

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



R₁ = H oder C₁-C₄ - Alkyl

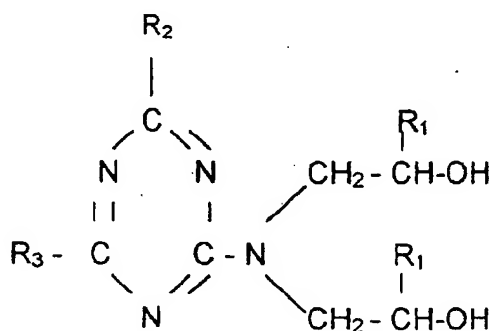
R₂ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl; -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

R₃ = -H; -OH; C₁-C₄ - Alkyl; -C₆H₅; -NH₂; -NH-CH₂-CHR₁-OH; -NH-CH₂-OR₁ oder -N(-CH₂-OR₁)₂,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,

und

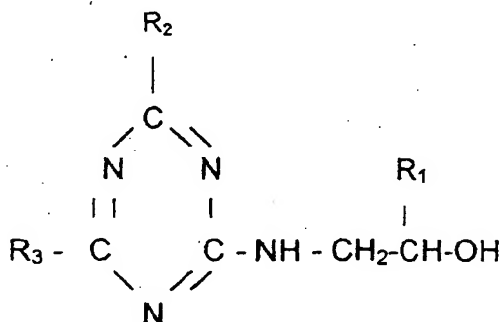
A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



EP 1 279 686 A2

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen der Formel



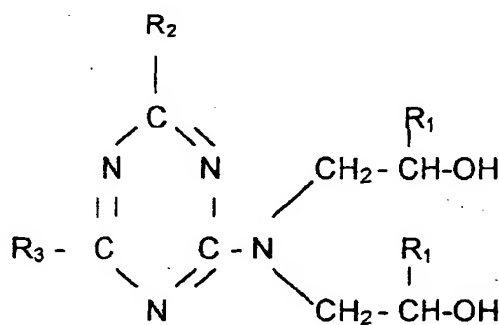
$R_1 =$ H oder C_1 - C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$, $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylaminogruppen 1 bis 3 beträgt,
und

A2) 80 bis 95 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen der Formel



$R_1 =$ H oder C_1 - C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1 - C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$, $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

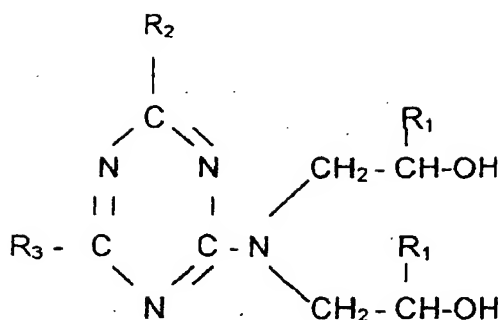
wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $R(N=C=O)_x$, wobei $R = C_4 - C_{18}$ -Alkyl, $C_5 - C_8$ -Cycloalkyl und/oder $C_6 - C_{15}$ -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C_2 - C_{36} -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C_4 - C_6 -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C_8 - C_{23} -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C_8 - C_{25} - bzw. aromatischen C_{12} - C_{28} - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,



$R_1 =$ H oder C_1-C_4 - Alkyl

$R_2 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$; $-NN_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

$R_3 =$ -H; -OH; C_1-C_4 - Alkyl, $-C_6H_5$, $-NH_2$; $-NH-CH_2-CHR_1-OH$; $-N[CH_2-CHR_1-OH]_2$; $-NH-CH_2-OR_1$ oder $-N(-CH_2-OR_1)_2$,

wobei die Zahl der Hydroxyalkylgruppen 2 bis 6 beträgt,

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) Isocyanaten der Formel $R(N=C=O)_x$, wobei $R = C_4 - C_{18}$ -Alkyl, $C_5 - C_8$ -Cycloalkyl und/oder $C_6 - C_{15}$ -Aryl und $x = 2; 3; 4$ bedeuten, und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyethern mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000, oder

B2) aliphatischen C_2-C_{36} -Dicarbonsäuren, -Dicarbonsäureestern bzw. -Dicarbonsäurechloriden, aliphatischen C_4-C_6 -Dicarbonsäureanhydriden und/oder aromatischen mehrbasischen C_8-C_{23} -Carbonsäuren, -Carbonsäureestern, -Carbonsäurechloriden bzw. -Carbonsäureanhydriden, oder

B3) aliphatischen C_8-C_{25} - bzw. aromatischen $C_{12}-C_{28}$ - Di- und/oder Triglycidylverbindungen,

und gegebenenfalls:

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) $C_2 - C_{18}$ -aliphatischen -, $C_5 - C_8$ -cycloaliphatischen und/oder $C_6 - C_{15}$ -aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder

C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder

C3) C_1-C_8 -aliphatischen Aldehyden,

bei Temperaturen von 50 bis 150°C, Drücken von 1 bis 15 bar und Verweilzeiten von 40 min bis 12 Std. homogenisiert und umgesetzt werden, und, gegebenenfalls nach destillativer Einengung, die polymeren Reaktionsprodukte ausgetragen und durch Sprühtrocknung oder nach Filtration getrocknet und gegebenenfalls die Umsetzung in einer zweiten Reaktionsstufe nach Aufschmelzen im kontinuierlichen Knetzer bei Temperaturen von 160 bis 280°C weitergeführt, und die Reaktionsprodukte entgast, ausgetragen und granuliert werden, wobei in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Reaktivität der Reaktanden die bifunktionellen Verbindungen B) und die weiteren funktionellen Verbindungen C) vollständig oder portionsweise bzw. kontinuierlich den Gemischen A) im Rührreaktor zugesetzt werden.

10. Verwendung von Polymeren aus Triazinderivaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen, für Anwendungen in der Elektrotechnik und Elektronik, zur Herstellung von Folien, Fasern, Rohren, Platten, Hohlkörpern, von Feststoffen oder Flüssigkeiten enthaltenden Mikrokapseln für fotoempfindliche und druckempfindliche Foto- und Kopierpapiere sowie in der Pharmazie und Agrochemie, von Schaumstoffen zur Wärme- und Schalldämmung im Bauwesen und in der Fahrzeugindustrie, von Beschichtungen in der Fahrzeug-, Geräte- und Möbelindustrie, von Schichtpressstoffen für Anwendungen im Bauwesen und in der Möbelindustrie und von imprägnierten flächigen Trägermaterialien, insbesondere in Form von imprägnierten flächigen Trägermaterialien in der Textilindustrie und Papierindustrie.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 279 686 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(51) Int Cl.7: **C08G 18/38, C08G 63/685**

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.01.2003 Patentblatt 2003/05

(21) Anmeldenummer: 02090244.1

(22) Anmeldetag: 11.07.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.07.2001 DE 10136321

(71) Anmelder: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz (AT)

(72) Erfinder:
• Rätzsch, Manfred Prof. Dr.
4062 Wilhering (AT)

• Burger, Martin Dr.
4020 Linz (AT)
• Arnold, Manfred Prof. Dr.
06667 Leissling (DE)
• Frank, Willy Dr.
06246 Bad Lauchstädt (DE)

(74) Vertreter: Gross, Felix
Maikowski & Ninnemann
European Patent and Trademark Attorneys
Kurfürstendamm 54-55
10707 Berlin (DE)

(54) Polymere aus Triazinderivaten

(57) Polymere aus Triazinderivaten für Halbzeuge und Formstoffe mit verbesserter Zähigkeit und hoher Flammwidrigkeit und Festigkeit aus

A) 60 bis 95 Masse% Triazinderivatmischungen aus

A1) 20 bis 70 Masse% Triazinderivaten mit Hydroxyalkylaminogruppen
A2) 80 bis 30 Masse% Triazinderivaten mit Bis(hydroxyalkyl)iminogruppen

B) 5 bis 40 Masse% multifunktionellen Verbindungen, bestehend aus

B1) mehrfunktionellen Isocyanaten und/oder oligomeren Polyestern bzw. Polyetheren mit Isocyanat-Endgruppen oder
B2) aliphatischen und/oder aromatischen mehrbasischen Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäurechloriden bzw. Carbonsäureanhydriden, oder
B3) aliphatischen bzw. aromatischen Di- und/oder Triglycidylverbindungen, und gegebenenfalls

C) 1 bis 20 Masse% weiteren funktionellen Verbindungen, bestehend aus

C1) aliphatischen und/oder aromatischen Dihydroxyverbindungen, und/oder
C2) Polyalkylenglycolen mit Molmassen von 200 bis 6000, und/oder
C3) C₁-C₈-aliphatischen Aldehyden,

werden durch ein Schmelzeverfahren in kontinuierlichen Knetern bei 160 bis 280°C oder ein Rührreaktorverfahren bei 50 bis 150°C und Drücken von 1 bis 15 bar hergestellt.

Die Polymere aus Triazinderivaten sind zur Herstellung von nichtvernetzten oder vernetzten Press- bzw. Spritzgusserzeugnissen, Folien, Fasern, Rohren, Platten, Hohlkörpern, Mikrokapseln, Schaumstoffen, Beschichtungen, Schichtpressstoffen oder imprägnierten flächigen Trägermaterialien geeignet.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 09 0244

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-11-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3328321 A	27-06-1967	KEINE	
US 3399151 A	27-08-1968	US 3330830 A	11-07-1967
		BE 647175 A	17-08-1964
		FR 1390116 A	19-02-1965
		GB 1019779 A	09-02-1966
		NL 6404504 A	26-10-1964
GB 1049288 A	23-11-1966	KEINE	
US 4369258 A	18-01-1983	CA 1189248 A1	18-06-1985
		JP 1665956 C	29-05-1992
		JP 3028447 B	19-04-1991
		JP 58025321 A	15-02-1983